

⑤
⑥ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl. 2:

C 09 B 67/00

C 09 B 47/08

DEUTSCHES PATENTAMT



Offenlegung

DT 27 20 464 A 1

⑩
⑪
⑫
⑬

Offenlegungsschrift **27 20 464**

Aktenzeichen: P 27 20 464.4

Anmeldetag: 8. 5. 77

Offenlegungstag: 24. 11. 77

⑭

Unionspriorität:

⑮ ⑯ ⑰

7. 5. 76 Großbritannien 18736-76

⑱

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Pigmentzusammensetzungen

⑲

Anmelder:

CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

⑳

Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;
Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

㉑

Erfinder:

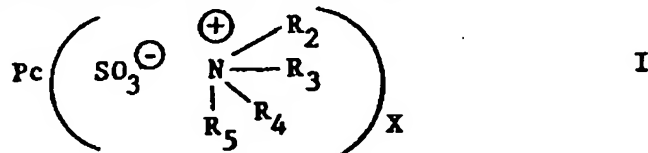
Wheeler, Ian Robert, Houston; Robertson, George Heddle, Dr., Paisley;
Renfrewshire, Schottland (Großbritannien)

DT 27 20 464 A 1

2770464

Patentansprüche

1. Verfahren zum Behandeln eines Phthalocyaninpigmentes in Pigmentform mit einem polaren aliphatischen Lösungsmittel, das mindestens teilweise mit Wasser mischbar ist und Abtrennen des Lösungsmittels vom behandelten Pigment, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Phthalocyaninpigment, vor oder während der Lösungsmittelbehandlung eine geringe Menge eines Aminsalzes eines sulfonierten Phthalocyanins der Formel



zugibt,

worin Pc einen Phthalocyaninrest, R_2 , R_3 und R_4 jeweils Alkyl, Alkenyl oder Alkapolyenyl, R_5 Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkapolyenyl oder Aralkyl und X die Zahlen 1-4 bedeuten.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminsalt der Formel I durch Umsetzung eines Phthalocyaninfarbstoffes der Formel



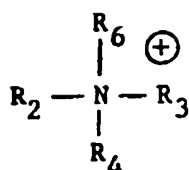
worin Pc und X die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben und M Wasserstoff oder ein Alkalimetall bedeutet mit einem tertiären Amin der allgemeinen Formel



oder mit einem quaternären Ammoniumsalz der Formel

709847/0938

ORIGINAL INSPECTED



IV

erhalten wird,
worin R_2 , R_3 und R_4 die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben,
 R_6 Alkyl, Alkenyl, Alkapolyenyl oder Aralkyl und $B \ominus$ ein Anion
bedeuten, wobei die Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen im
tertiären Amin oder im Kation des quaternären Ammoniumsalzes
20 bis 60 sein kann und mindestens eine der Gruppen R_2 , R_3 , R_4
und R_6 eine Kettenlänge von mindestens 12 Kohlenstoffatomen
aufweist.

3. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-12 Gewichtsprocente des sulfonierten Phthalocyanins der Formel II bezogen auf das Phthalocyaninpigment einsetzt.

4. ~~Verfahren gemäss Anspruch 3~~, dadurch gekennzeichnet, dass man 4-8 Gewichtsprocente des sulfonierten Phthalocyanins der Formel II bezogen auf das Phthalocyaninpigment einsetzt.

5. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel ein Alkanol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, ein Alkyl-monocarboxylat mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, ein Dialkylketon mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkette, ein Alkoxyalkanol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jeder der Alkylketten der Alkoxy- und Alkohol-Komponenten oder ein Alkylenglykol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylenkette einsetzt.

6. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel Isopropanol ist.

2720464

7. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur zwischen 50°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels bei Atmosphärendruck durchgeführt wird.
8. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass 5 bis 10 Gewichtsteile Lösungsmittel bezogen auf 1 Gewichtsteil unbehandeltes Pigment eingesetzt werden.
9. Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Phthalocyanin/Amin-Derivat im Lösungsmittel bei Anwesenheit des Pigmentes gebildet wird.
10. Phthalocyaninpigment erhalten durch ein Verfahren gemäss irgend einem der Ansprüche 1-7.
11. Mit einem Phthalocyaninpigment gemäss Anspruch 8 pigmentierte Anstrichfarben, Druckfarben, Nitrocellulosen, Alkyd-Melamin/Formaldehyd- oder Acryl-Melamin/Formaldehyd-Systeme.

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann - Dr. R. Koenigsberger
 Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dipl.-Ing. F. Klingseisen - Dr. F. Zumstein jun.
 PATENTANWÄLTE

TELEFON: SAMMEL-NR. 22 53 41
 TELEX 529979
 TELEGRAMME: ZUMPAT
 POSTSCHECKKONTO:
 MÜNCHEN 91139-600, BLZ 70010080
 BANKKONTO: BANKHAUS H. AUFHÄUSER
 KTO.-NR. 397997, BLZ 70030600

2720464

- 4 -

B MÜNCHEN 2
 BRAUHAUSSTRASSE 4

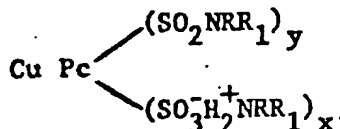
Case 3-10464/MA 1660

CIBA-GEIGY AG, CH-4002 Basel / Schweiz

Verfahren zur Herstellung von Pigment-
 zusammensetzungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentzusammensetzungen, insbesondere von Phthalocyaninpigmentzusammensetzungen.

In der CH-PS 554 928 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Pigmentes beansprucht, bei dem man ein Metallphthalocyanin-Blau-Pigment in trockener Pigmentform mit einem polaren aliphatischen Lösungsmittel, das mindestens teilweise mit Wasser mischbar ist, behandelt und das Lösungsmittel von dem behandelten Pigment abtrennt, dadurch gekennzeichnet, dass man zu dem Metallphthalocyanin-Blau-Pigment, bevor man es mit dem Lösungsmittel in Kontakt bringt, während der Behandlung oder nachdem es von dem Lösungsmittel abgetrennt wurde, eine geringe Menge eines Kupferphthalocyaninderivates der Formel I



709847/0938

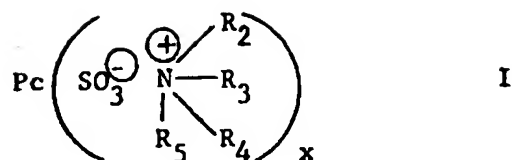
zugibt, worin Cu Pc den gegebenenfalls chlorierten Kupferphthalocyaninrest, R eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe und R₁ Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe bedeuten, wobei die Alkyl- oder Arylgruppen gegebenenfalls durch Hydroxyl-, Amino-, Alkylamino- oder Amidgruppen substituiert sind, x und y jeweils 1, 2 oder 3 bedeuten und die Summe von x und y 2, 3 oder 4 ist.

Die so behandelte Pigmentzusammensetzung zeichnet sich aus durch gute Helligkeit und Leuchtkraft, insbesondere bei der Einverleibung in Drucktinten.

Es wurde nun Überraschend gefunden, dass durch Zugabe eines verschiedenen Phthalocyaninderivates zu einem Phthalocyaninpigment in einem analogen Verfahren, bevor oder während man es mit einem polaren aliphatischen Lösungsmittel in Kontakt bringt, eine Pigmentzusammensetzung erhalten wird, die in Druck- und Anstrichfarben einverleibt sich durch verbesserte Farbstärke und rheologische Eigenschaften auszeichnet, im Vergleich zu den nach CH-PS 554 928 erhaltenen Pigmentzusammensetzungen.

Demgemäss wird durch die vorliegende Erfindung, in Abänderung des in der CH-PS 554 928 beanspruchten Verfahrens, ein Verfahren geschaffen, bei dem man ein Phthalocyaninpigment in Pigmentform mit einem polaren aliphatischen Lösungsmittel, das mindestens teilweise mit Wasser mischbar ist, behandelt und das Lösungsmittel von dem behandelten Pigment abtrennt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zu dem Phthalocyaninpigment, vor oder während der Lösungsmittelbehandlung, eine geringe Menge eines Aminsalzes eines sulfonierten Phthalocyanins der Formel

2720464



zugibt, worin Pc einen Phthalocyaninrest, R_2 , R_3 und R_4 jeweils Alkyl, Alkenyl oder Alkapolyenyl, R_5 Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkapolyenyl oder Aralkyl und x die Zahlen 1-4 bedeuten.

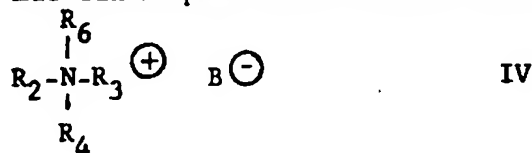
Aminsalze der Formel I können erhalten werden indem man einen Phthalocyaninfarbstoff der Formel



worin Pc und x die oben angegebene Bedeutung haben und M Wasserstoff oder ein Alkalimetall bedeutet mit einem tertiären Amin der allgemeinen Formel



oder mit einem quaternären Ammoniumsalz der Formel



umsetzt, worin R_2 , R_3 und R_4 die oben angegebene Bedeutung, R_6 Alkyl, Alkenyl, Alkapolyenyl oder Aralkyl und B^- ein Anion bedeuten, wobei die Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen im tertiären Amin oder im Kation des quaternären Ammoniumsalzes 20 bis 60 sein kann und mindestens eine der Gruppen R_2 , R_3 , R_4 und R_6 eine Kettenlänge von mindestens 12 Kohlenstoffatomen aufweist.

709847/0938

Wenn der Farbstoff der Formel II mit einem tertiären Amin der Formel III umgesetzt wird, so ist R_5 in Formel I Wasserstoff. Wenn der Farbstoff der Formel II mit einem quaternären Ammoniumsalz der Formel IV umgesetzt wird, so ist R_5 Alkyl, Alkenyl, Alkapolyenyl oder Aralkyl.

Vorzugsweise weisen 2 der Gruppen R_2 , R_3 , R_4 und R_6 eine Kettenlänge von mindestens 12 Kohlenstoffatomen und die Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen im tertiären Amin oder in Kation des quaternären Ammoniumsalzes liegt zwischen 25 und 45. Das Anion B^{\ominus} ist bevorzugt ein Halogenid-, ein Acetat-, oder ein Hydroxydion.

Der Phthalocyaninfarbstoff der Formel II kann metallfrei oder ein Kupfer-, Zink-, Kobalt-, Nickel- oder ein anderes Ubergangsmetall-Phthalocyanin sein und kann Halogen, insbesondere Chlor, im Phthalocyaninmolekül enthalten.

Bevorzugt sind Kupferphthalocyaninfarbstoffe der Formel



worin CuPc ein Kupferphthalocyaninrest bedeutet und x die angegebene Bedeutung hat.

Der Phthalocyaninfarbstoff der Formel II kann nach einer der üblichen Methoden hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung des Phthalocyanins mit Chlorsulfonsäure oder Oleum bei erhöhter Temperatur während mehreren Stunden, Eingiessen in eine wässrige Natriumchloridlösung und Isolierung in Presskuchenform durch Filtration.

Das Phthalocyaninpigment kann metallfrei oder ein Kupfer-, Zink-, Kobalt-, Nickel- oder ein anderes Uebergangsmetall-Phthalocyanin sein und kann bis zu 50 Gewichtsprozent Chlor enthalten. Bevorzugt ist ein Kupferphthalocyaninpigment in der α oder β -Form oder eine Mischung der beiden Formen.

Die Menge an sulfoniertem Phthalocyaninfarbstoff der Formel II bezogen auf das Phthalocyaninpigment kann zwischen 1 und 12 Gewichtsprozent variieren, liegt jedoch bevorzugt zwischen 4 und 8 Gewichtsprozent.

Obschon x die Zahlen von 1 bis 4 bedeuten kann, sind Amine der Formel I bevorzugt bei denen x zwischen 1 und 2,5 liegt.

Die den Verbindungen der Formeln III und IV zugrundeliegenden Amine können spezifische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkapolyenylamine sein, am zweckmässigsten handelt es sich jedoch um Derivate von gemischten Kohlenwasserstoffresten von natürlichen Ölen und Fetten wie Talg, Getreideöl, Fisch- oder Walfischtran. Von den geeigneten tertiären Aminen dieser Art können beispielsweise genannt werden: Dimethyl-talg-, hydriertes

Dimethyl-talg-, Dimethyl-soya-, Dimethyl- octadecyl-, Dimethyl-eicosanyl-, Dimethyl-docosanyl-, Monomethyl-di(dodecyl)-, hydriertes Monomethyl-di(talg)-, Monomethyl-di(eicosyl)-, Monomethyl-di(docosyl)-, Tri(dodecyl)- und Tri(octadecyl)-amin oder Mischungen davon.

Die quaternären Ammoniumsalze werden zweckmässig aus solchen tertiären Aminen durch Umsetzen mit Methylchlorid oder Dimethylsulfat hergestellt, wobei das quaternäre Methylammoniumsalz entsteht, oder mit Benzylchlorid um das entsprechende quaternäre Benzylammoniumsalz zu erhalten.

Die Aminsalze der Formel I, die durch Kombination von Verbindungen der Formel II mit Verbindungen der Formel III und/oder IV hergestellt werden, können beispielsweise durch Umsetzung einer Phthalocyaninverbindung, die x Sulfonsäuregruppen enthält, mit einer zur weitgehenden Neutralisierung der Sulfonsäuregruppen hinreichenden Menge eines oder mehreren tertiären Aminen oder quaternären Ammoniumsalzen erhalten werden.

Die Aminsalze der Formel I können in wässriger Lösung hergestellt werden, wenn Stickstoffverbindungen der Formeln III und IV eingesetzt werden, die in wässriger Mineral- oder organischen Säure löslich sind. Sie können aber auch in einem geeigneten organischen Lösungsmittel hergestellt und durch Ausfällen, beispielsweise mit Wasser, oder durch Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert werden. Eine derartige Herstellung in organischen Lösungsmitteln ist vorteilhaft für Verbindungen der Formeln III und IV, die in wässrigem saurem Medium schwerlöslich sind. Folgende geeignete Lösungsmittel können beispielsweise genannt werden: Aceton, Aethylmethylketon, Aethanol, Methanol und, besonders bevorzugt, Isopropanol.

Das polare aliphatische Lösungsmittel mit welchem die Pigmentzusammensetzung behandelt wird ist ein Lösungsmittel, welches

mindestens teilweise mit Wasser mischbar sein muss. Geeignete Lösungsmittel sind in GB-PS 1 140 836 beschrieben. Darunter befinden sich beispielsweise Alkanole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, wie z.B. Methanol, Aethanol, n-Propanol, Isopropanol und n-Butanol; Alkyl-monocarboxylate mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, wie beispielsweise Alkylester von Alkansäuren, insbesondere Alkylacetat; Dialkylketone mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkette, zum Beispiel Aceton, Methyläthylketon oder Diäthylketon; Alkoxyalkanole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jeder Alkylkette der Alkoxy- und Alkanol Komponenten, beispielsweise 2-Methoxy-äthanol oder 2-Aethoxy-äthanol; Alkylenglykole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, zum Beispiel Äthylenglykol oder Diäthylenglykol.

Das Lösungsmittel kann, wenn erwünscht, gelöstes Wasser enthalten, jedoch in zur Bildung von zwei Phasen ungenügender Menge. Es kann sich also beispielsweise um wässriges Aethanol, eine azeotrope Mischung von Aethanol und Wasser oder von Isopropanol und Wasser, wobei in jedem Fall das Alkanol den grösseren Teil der Mischung ausmachen muss.

Das Pigment, welches mit dem Aminsatz der Formel I umgesetzt werden soll, kann dem Lösungsmittel in Pulverform oder als wässriger Presskuchen zugegeben werden. Das Pigment kann in voller Pigmentform oder im hochaggregierten Zustand vorliegen, wie es bei der Trockenvermahlung erhalten wird. So kann das Pigment in Form einer Mischung von Phthalocyanin mit einem Salz vorliegen, insbesondere in der Form einer Mischung, die erhalten wird durch Vermahlen des Rohpigmentes mit einem Salz zwecks Verleihung der charakteristischen Pigmentform. Die Mischung aus organischem Lösungsmittel und Pigment wird dann vorzugsweise durch Zugabe einer zur Auflösung des vorhandenen Salzes genügenden Menge Wassers behandelt.

Wie aus der GB-PS 1 140 836 hervorgeht, verleihen solche Lösungsmittelbehandlungen dem Endprodukt bessere Fließeigenschaften und Dispergierbarkeit sowie höheren Glanz. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung, d.h. die Umsetzung eines Aminsalzes der Formel I mit dem Pigment, kombiniert mit der Lösungsmittelbehandlung, verleiht dem Endprodukt eine zusätzliche Erhöhung der Eigenschaften im Vergleich zur einfachen Lösungsmittelbehandlung eines Pigmentes allein.

Wie in der GB-PS 1 140 836 beschrieben, können solche Lösungsmittelbehandlungen des Pigmentes unter sehr verschiedenen Bedingungen erfolgen. Die Temperatur und der Druck bei denen die Behandlung durchgeführt werden muss und auch die Dauer der Behandlung, hängen von der Beschaffenheit des Pigmentes und des Lösungsmittels ab und müssen, um eine optimale Verbesserung der Pigmenteigenschaften zu erzielen entsprechend gewählt werden.

Obwohl die Behandlung mit dem Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 10°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels vorgenommen werden kann, so ist eine Temperatur zwischen 50°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels vorgezogen, wenn man bei Atmosphärendruck arbeitet. Obschon nötigenfalls bei Ueberdruck gearbeitet werden kann, insbesondere wenn das eingesetzte Lösungsmittel bei der gewählten Behandlungstemperatur sehr flüchtig ist, ist es im allgemeinen zweckmässiger das Pigment bei oder annähernd bei Atmosphärendruck mit dem Lösungsmittel zu behandeln.

Die Menge Lösungsmittel mit dem das Pigment behandelt wird liegt zwischen 0,5 und 20 Gewichtsteile Lösungsmittel bezogen auf 1 Gewichtsteil Pigment. Bevorzugt sind jedoch 1 bis 15 Gewichtsteile Lösungsmittel, besonders bevorzugt sogar 5 bis 10 Gewichtsteile Lösungsmittel bezogen auf 1 Gewichtsteil Pigment.

Das Aminsatz der Formel I kann zu jedem Zeitpunkt der Behandlung zugegeben werden, vorzugsweise jedoch so, dass das Pigment und das Aminsatz mindestens 10 Minuten unter Rückfluss im vorgezogenen Lösungsmittel, beispielsweise Isopropanol oder eine azeotrope Mischung Wasser/Isopropanol, zusammen reagieren können. Wie oben erwähnt kann das Aminsatz der Formel I getrennt hergestellt und dann mit dem Pigment umgesetzt werden. Ein zusätzlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht jedoch darin, dass das Aminsatz im ausgewählten Lösungsmittel bei Anwesenheit des Pigmentes gebildet werden kann. Dadurch wird die Isolierung des Aminsatzes überflüssig. Dies ist von besonderem Vorteil bei der Verwendung der vorgezogenen Dialkylamin-Derivaten, die annähernd wasserunlöslich sind, aber in solchen Lösungsmittel leicht mit dem sulfonierten Phthalocyaninfarbstoff reagieren.

Die Pigmentzusammensetzung kann durch Abfiltrieren, vorzugsweise nach Verdünnung mit Wasser, vom Lösungsmittel getrennt werden. Die leichtflüchtigeren Lösungsmittel können durch direktes Abdestillieren entfernt werden; es wird jedoch vorgezogen das Lösungsmittel erst nach der Zugabe von etwas Wasser abzudestillieren, damit die Pigmentzusammensetzung in einer im wesentlichen wässrigen Phase suspendiert zurück bleibt. Die Trennung geschieht dann durch die übliche Technik des Filtrierens und Trocknens. In jedem Fall wird die Pigmentzusammensetzung von jeder Spur anorganischer Salze freigeswaschen.

Die Pigmentzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können zur Pigmentierung von verschiedenen Medien verwendet werden, wie Anstrichfarben, Druckfarben, Nitrocellulose, Alkyd-Melamin/Formaldehyd- und Acryl-Melamin/Formaldehyd-Systeme, insbesondere jedoch in den Medien, die hohe Anteile an Kohlenwasserstoffen im Lösungsmittel enthalten.

In der BE-PS 833 518 ist eine Pigmentzusammensetzung beansprucht, enthaltend:

- a) eine feinverteilte Festsubstanz mit einer oberen Teilchengrösse von weniger als 20μ
- b) ein Dispergiermittel für Polymere oder Harze.
- c) als Fliessmittel ein durch eine Farbsäure substituiertes Ammoniumsalz, an dessen Stickstoffatom mindestens 3 Ketten mit zusammen von 16 bis 60 Kohlenstoffatomen gebunden sind
- d) eine organische Flüssigkeit.

Wir haben Überraschend gefunden, dass Phthalocyaninpigment-Zusammensetzungen, die durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung erhalten werden, bei dem das Pigment und das Aminsalz der Formel I in einem polaren aliphatischen Lösungsmittel umgesetzt werden verbesserte Farbstärke und rheologische Eigenschaften zeigen, wenn sie in Anstrich- und Druckfarben einverleibt werden, im Vergleich zu den in der BE-PS 833 518 beanspruchten Pigmentzusammensetzungen, deren Komponenten nicht in einem polaren aliphatischen Lösungsmittel umgesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern. Gewichtsteile stehen im selben Verhältnis zu Volumenteilen wie kg/l. Teile und Prozentgehalte sind auf das Gewicht bezogen, wenn nicht anders angegeben.

Beispiel 1

175 Teile von rohem Kupferphthalocyanin werden mit 23 Teilen anorganischer Salze, 1,6 Teilen Diäthylanilin und 0,8 Teilen Glycerol-monooleat vermahlen bis das Phthalocyanin in Pigmentform vorliegt.

103 Teile dieser Mischung, die 90 Teilen Kupferphthalocyanin entsprechen werden 600 Teilen Isopropanol zugegeben und unter gutem RÜhren 5½ Stunden lang bei Rückflusstemperatur gekocht. Dann werden 4 Teile der Verbindung der Formel $\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{H})_x$ (V), worin X die Zahl 2 bedeutet, in Presskuchenform zugegeben und weiter bei Rückflusstemperatur gekocht. Nach 15 Minuten werden 6 Teile in heissem Isopropanol gelöstes Amin der Formel III, worin R_4 eine Methylgruppe und R_2 und R_3 hydrierte Talgreste bedeuten (Kemamine T.9701, Humko Chemical Products), zugegeben. Nach weiteren 15 Minuten gibt man 600 Teile Wasser zu und destilliert das Isopropanol ab. Die gebildete Pigmentzusammensetzung wird abfiltriert, salzfrei und neutral gewaschen und bei 50-60°C getrocknet. Man erhält 99,1 Teile der fertigen Pigmentzusammensetzung. Eine Druckfarbe mit 6% Pigmentgehalt und einem Pigment/Bindemittel-Verhältnis von 1:5 wurde durch Vermahlen der Pigmentzusammensetzung dieses Beispiels mit einem Phenolharz-Firnis und Toluol als Lösungsmittel in einer Kugelmühle hergestellt. Im Verhältnis zu einer ähnlichen aus unbehandeltem β -Kupferphthalocyanin erhaltenen Druckfarbe zeigte die mit dem Produkt dieses Beispiels erhaltene Druckfarbe bedeutend bessere Fliesseigenschaften, sowie höhere Farbstärke, Reinheit und Glanz.

Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt mit der Ausnahme, dass 3,4 Teile der Verbindung der Formel $\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{H})_X$ (V), worin X 2,4 bedeutet, und 5,6 Teile des hydrierten Talgamins verwendet werden. Eine mit dem so erhaltenen Produkt hergestellte Druckfarbe zeigt gegenüber einer ähnlichen aus unbehandeltem β -Kupferphthalocyanin hergestellten Druckfarbe bessere Fliesseigenschaften und erhöhte Farbstärke.

Beispiel 3

- a) 20 Teile der Verbindung der Formel $\text{CuPc}(\text{SO}_3\text{H})_X$ (V), worin X 2 bedeutet, wird in Presskuchenform zu 200 Teilen Isopropanol gegeben und bei gutem Rühren auf Rückflusstemperatur geheizt. 29,2 Teile des Amins der Formel III, worin R_4 eine Methylgruppe und R_2 und R_3 hydrierte Talgreste bedeuten, werden in 200 Teilen heissem Isopropanol gelöst und innert 5 Minuten der kochenden Pigment/Isopropanol-Suspension zugegeben. Nach 30 Minuten Behandlung bei Rückflusstemperatur werden innert 60 Minuten 600 Teile Wasser zufließen gelassen und gleichzeitig das Isopropanol abdestilliert. Das blaugrüne Reaktionsprodukt wird abdestilliert, mit warmem Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Man erhält 48,1 Teile des Aminsalzes.
- b) 175 Teile von rohem Kupferphthalocyanin werden nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren vermahlen. 103 Teile dieser Mischung, die 90 Teilen Kupferphthalocyanin entsprechen, werden 600 Teilen Isopropanol zugegeben und unter gutem Rühren 5½ Stunden lang bei Rückflusstemperatur gekocht. Dann werden 10 Teile des in heissem Isopropanol gelösten Produktes von Beispiel 3a zugegeben und weitere 30 Minuten bei Rückflusstemperatur gekocht. Schliesslich lässt man 600 Teile Wasser

zufließen und destilliert das Isopropanol ab.

Die Pigmentzusammensetzung wird abfiltriert, salzfrei und neutral gewaschen und bei 50-60°C getrocknet. Man erhält eine Ausbeute von 99,3 Teilen.

Eine mit dem Produkt von Beispiel 3b, nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren erhaltene Druckfarbe zeigt ähnliche Eigenschaften, wie die mit dem Produkt von Beispiel 1 erhaltene Druckfarbe.

Beispiel 4

Beispiel 3b wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass 108,6 Teile der vermahlenden Mischung, entsprechend 95 Teilen Kupferphthalocyanin, zusammen mit 5 Teilen des Produktes von Beispiel 3a verwendet werden. Beim Einverleiben des so erhaltenen Produktes in eine Druckfarbe erhält man ähnliche Eigenschaften, wie bei den mit den Produkten von den Beispielen 1 und 3b hergestellten Druckfarben.

Beispiel 5

- a) Ein Aminsatz der Formel I wird nach dem in Beispiel 3a beschriebenen Verfahren mit 32,6 Teilen des Amins der Formel II, worin R_2 und R_3 Eicosanylreste und R_4 eine Methylgruppe bedeuten hergestellt,
- b) 150 Teile eines Phthalocyanin-Grün-Pigmentes in Pigmentform mit 47,1% Chlorgehalt wird bei kräftigem Rühren in 800 Teile Aceton gegeben und auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nach 10 Minuten werden 15 Teile des Produktes von Beispiel 5a in Aceton aufgeschlämmt zugegeben und weitere 15 Minuten am Rückfluss gekocht. Dann werden 800 Teile Wasser zugegeben, das Aceton abdestilliert und innert 2 Minuten regelmässig eine Mischung aus 15 Teilen konzentrierter Salzsäure und

709847/0938

15 Teilen Wasser zufließen gelassen. Es wird 30 Minuten gut gerührt, bevor das Produkt abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen und bei 50-60°C getrocknet wird. Man erhält eine Ausbeute von 163,2 Teilen.

Die Pigmentzusammensetzung wird durch Vermahlen in einer Kugelmühle in einem Nitrocellulosefirnis einverleibt und durch Zugabe einer Mischung von Nitrocellulose- mit Maleinkondensat-Firnisse zu einem Pigmentgehalt von 11,7% und ein Pigment/Bindemittel-Verhältnis von 1:1,38 verdünnt. Die erhaltene Dispersion zeigt annähernd gleiche Farbeigenschaften, jedoch bedeutend bessere Fliesseigenschaften als eine ähnliche Dispersion, die mit unbehandeltem Phthalocyaningrün hergestellt wird.

Beispiel 6

89 Teile vermahlene Kupferphthalocyanine werden in 500 Teilen n-Butanol eingerührt, auf Rückflusstemperatur erhitzt und 5 Stunden am Rückfluss gekocht. 11 Teile des Produktes von Beispiel 3a werden zugegeben und weitere 15 Minuten am Rückfluss gekocht. 1000 Teile Wasser von 55°C werden zufließen gelassen und das n-Butanol abdestilliert. Die Mischung wird mit 15 Teilen 25%ige wässrige Salzsäure angesäuert und 15 Minuten kräftig gerührt. Dann wird die Pigmentzusammensetzung abfiltriert, mit heissem Wasser neutral gewaschen und bei 50-60°C getrocknet. Man erhält eine Ausbeute von 98 Teilen.

Die mit diesem Produkt nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren erhaltene Druckfarbe weist höhere Farbstärke und etwas betontere grüne Nuance, sowie bedeutend bessere Fliesseigenschaften als eine mit dem gleichen, aber unbehandelten Kupferphthalocyanin hergestellte Druckfarbe.

Beispiel 7

Beispiel 6 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass 87,5 Teile vermahlenden Kupferphthalocyanin, 12,5 Teile des Produktes von Beispiel 3a und Methyläthylketon als Lösungsmittel verwendet werden. Man erhält 97 Teile der fertigen Pigmentzusammensetzung.

Die mit diesem Produkt nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren erhaltene Druckfarbe zeigt annähernd die gleichen Eigenschaften wie die Druckfarbe, die mit dem Produkt von Beispiel 6 erhalten wird, d.h. höhere Farbstärke und bedeutend bessere Fliesseigenschaften als eine mit dem gleichen, aber unbehandelten Kupferphthalocyanin hergestellte Druckfarbe.

Beispiel 8

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass 8,6 Teile eines Amins der Formel III, worin R_2 , R_3 und R_4 hydrierte Talgreste bedeuten (Adogen 340 ex Ashland Chemicals), verwendet werden. Die Eigenschaften der mit diesem Produkt erhaltenen Druckfarbe entsprechen denen der Druckfarbe von Beispiel 1.

Beispiel 9

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass 4,0 Teile eines Amins der Formel III, worin R_2 , R_3 und R_4 Isooctylreste bedeuten (Adogen 381 ex Ashland Chemicals), verwendet werden. Die Eigenschaften der mit diesem Produkt erhaltenen Druckfarbe entsprechen denen der Druckfarbe von Beispiel 1.

Beispiel 10

Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass 6,6 Teile eines Ammoniumsalzes der Formel IV, worin R_2 und R_3 jeweils eine Methylgruppe, R_4 und R_6 jeweils einen hydrierten Talgrest und B Chlor bedeuten (Kemamine Q.9702.C), verwendet werden. Die Eigenschaften der mit diesem Produkt erhaltenen Druckfarbe entsprechen denen der Druckfarbe von Beispiel 1.

Beispiel 11

Beispiel 10 wird wiederholt mit der Ausnahme, dass 4,0 Teile eines Ammoniumsalzes, worin R_2 und R_3 jeweils eine Methylgruppe, R_4 einen Dodecyl- und R_6 einen Benzylrest bedeuten (Kemamine BQ.6502.C), verwendet werden. Die Eigenschaften der mit diesem Produkt erhaltenen Druckfarbe entsprechen denen der Druckfarbe, die mit dem Produkt von Beispiel 10 erhalten wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.